

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-035715

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 07-207360

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing :

24.07.1995

(72)Inventor : KATO NAOYUKI

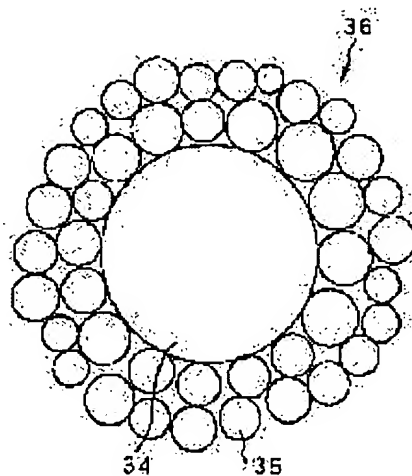
YAMAMOTO YOSHIKATSU
NIRASAWA TAKAO

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery in which an electrode filling property is high and a high energy density is obtained and which excels in a heavy load cycle characteristic by manufacturing a positive electrode active material in which a high electrode filling property is obtained and at the same time a wide reaction area is ensured and using the obtained positive electrode active material.

SOLUTION: A surface of a core particle 34 comprising either one of predetermined lithium-containing compounds is covered with very fine particles 35 of a lithium-containing compound, thereby producing a composite particle 36. The composite particle is used as a positive electrode active material of a battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3543437

[Date of registration] 16.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim(s)]

[Claim 1] Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (however, M) At least one sort of elements chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, aluminum, Co, nickel, Cu, Zn, Mo, Bi, and B are expressed. $x \cdots 0 < x \leq 1.2$ and $y \cdots 0 < y < 1$ \cdots it is \cdots the manufacture approach of the positive active material characterized by generating a composite particle by covering the front face of the heart particle which consists of either of the lithium content compounds which is expressed with the particle which consists of either of these lithiums content compounds.

[Claim 2] The manufacture approach of positive active material according to claim 1 that the ratios r_1/r_2 of the mean particle diameter r_1 of a composite particle and the mean particle diameter r_2 of a heart particle are characterized by being $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$.

[Claim 3] The manufacture approach of positive active material according to claim 2 that the ratios r_3/r_2 of the mean particle diameter r_3 of a particle and the mean particle diameter r_2 of a heart particle are characterized by being $1/5$ or less.

[Claim 4] The manufacture approach of the positive active material according to claim 1 characterized by heat-treating to a composite particle.

[Claim 5] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have the negative electrode which uses as a negative-electrode active material a dope and the carbon material which can be dedoped for a lithium metal, a lithium alloy, or a lithium, the positive electrode which uses a lithium content compound as positive active material, and nonaqueous electrolyte Positive active material is Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$, and $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (however, M). At least one sort of elements chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, aluminum, Co, nickel, Cu, Zn, Mo, Bi, and B are expressed. $x \cdots 0 < x \leq 1.2$ and $y \cdots 0 < y < 1$ \cdots it is \cdots the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by being the composite particle generated by covering the front face of the heart particle which consists of either of the lithium content compounds which is expressed with the particle which consists of either of these lithiums content compounds.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the manufacture approach of positive active material, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is called for also from the cell which high-performance-izing of electronic equipment, a miniaturization, and portable-ization progress, and is used for these electronic equipment by remarkable advance of an electronic technique in recent years that it is high energy.

[0003] Conventionally, as a rechargeable battery currently used for electronic equipment, the rechargeable battery of water-solution systems, such as a nickel cadmium battery and a lead cell, is mentioned. However, the rechargeable battery of these water-solutions system has low discharge potential, and the actual condition cannot fully respond to improvement in the energy density demanded in recent years.

[0004] On the other hand, as a cell system by which a high energy consistency is obtained, the lithium secondary battery which uses a metal lithium and a lithium alloy as a negative-electrode active material attracts attention, and research is done briskly recently.

[0005] however, the time of a lithium dissolving and depositing on a negative electrode in this rechargeable battery, when a metal lithium is used as a negative-electrode active material -- the negative electrode concerned to a metal lithium -- the shape of a dendrite -- crystal growth -- carrying out -- just -- being alike -- a positive electrode -- reaching -- the interior -- possibility of having said that it resulted short is high. Moreover, when a lithium alloy is used as a negative-electrode active material, and a lithium dissolves and deposits on a negative electrode too, a negative electrode makes it detailed and degradation of the negative-electrode engine performance is invited. Anyway, a trouble is recognized in a cycle life, safety, the boosting-charge engine performance, etc., this has been a serious failure over utilization, and the lithium secondary battery is put in practical use as a coin mold in part.

[0006] Then, in order to cancel such a trouble, researches and developments of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery (rechargeable lithium-ion battery) used as a negative-electrode active material are briskly done [matter / which can be dedoped / a dope and] in a lithium ion like a carbonaceous ingredient. A good cycle property and safety will be obtained in this nonaqueous electrolyte rechargeable battery, without saying that a metal lithium carries out crystal growth to the shape of a dendrite from a negative electrode, since a lithium does not exist in the state of a metal within a fuel cell subsystem.

[0007] Moreover, in such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, by using a lithium content compound with an oxidation reduction potential high especially as positive active material, cell voltage becomes high and energy density is raised. Furthermore, self-discharge is small as compared with a nickel cadmium battery, and

the engine performance which was very excellent as a rechargeable battery is demonstrated. Thus, since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbonaceous ingredient as a negative electrode active material has the outstanding property, commercialization is started as a power source of electronic equipment for portable, such as for example, 8 m/mVTR, a CD player, a laptop computer, and a cellular telephone.

[0008] By the way, it is in the inclination for power consumption to increase with diversification of a function etc., in the electronic equipment for portable by which a rechargeable battery is used. For this reason, the further improvement is called for also about a heavy-loading cycle property with improvement in energy density also from the cell used as a power source.

[0009] Here, it depends for the heavy-loading cycle property of a cell on the reaction area in an electrode greatly. That is, by the cell, when the reaction area of an electrode is large, a good heavy-loading cycle property is acquired.

[0010] If the cylindrical cell and coin mold cell which are mainly adopted as a cell gestalt of a rechargeable lithium-ion battery are seen from such a point, first, by the cylindrical cell, two or more layer laminating of thin film-like the positive electrode and negative electrode with which the electrode binder layer was formed in the band-like metallic foil front face used as a charge collector is carried out through a separator, and the winding mold electrode object which winds this and is formed is used, and it considers as the so-called jelly roll type. in addition, the negative electrode which made the organic solvent distribute the powder and binder of a carbonaceous ingredient with an electrode binder layer in the case of a negative electrode -- a mixture -- it is the layer formed by making a current collection body surface apply and dry a slurry. the positive electrode which made the organic solvent distribute the powder, binder, and electric conduction agent of a lithium content compound in the case of a positive electrode -- a mixture -- it is the layer formed by making a current collection body surface carry out spreading desiccation of the slurry too.

[0011] While reaction area is obtained comparatively greatly and boosting charge is possible for the rolled electrode object with which two or more laminatings of such a thin film-like electrode were carried out, a long cycle life is acquired.

[0012] on the other hand -- a coin mold cell -- an electrode -- the positive electrode and negative electrode of the pellet type obtained by carrying out compression molding of the mixture according to a cell can configuration are contained in a cell can in the form by which the laminating was carried out in between on both sides of the separator.

[0013] When the electrode of such a pellet type is the cell by which the laminating was

carried out, it is thought that electrode reaction tends to advance from the front face of the positive electrode which countered the separator, and a negative electrode, and, in the further part from this front face, electrode reaction becomes late. For this reason, if electrode thickness becomes thick, in a part far from the front face which countered the separator, it will be easy to be in the overvoltage condition on appearance, and degradation of an active material will advance. For this reason, a sufficient cycle property, a sufficient load characteristic, etc. are not acquired.

[0014] In order to increase the reaction area of a coin mold cell, an electrode is divided in the thickness direction and the electrode configuration between which the charge collector was made to be placed in between is also considered. however, that part electrode since a charge collector will occupy a part of cell can volume in this case -- there is unarranging [that the filling factor of a mixture becomes low and cell capacity becomes small].

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, although the degree changes with electrode gestalten in an old nonaqueous electrolyte rechargeable battery, it is very difficult [it] to improve a heavy-loading property, there being a problem that electrode restoration nature becomes small, and maintaining energy density, if it is going to secure the reaction area of an electrode.

[0016] Then, when it is proposed in view of such the conventional actual condition and an electrode is constituted, this invention aims at offering the manufacture approach of positive active material that a large reaction area is secured while high electrode restoration nature is obtained. Moreover, while electrode restoration nature is high and a high energy consistency is obtained by using the positive active material obtained by such manufacture approach, it aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the heavy-loading cycle property.

[0017]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose the manufacture approach of the positive active material of this invention Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (however, M) At least one sort of elements chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, aluminum, Co, nickel, Cu, Zn, Mo, Bi, and B are expressed. $x \cdots 0 < x \leq 1.2$ and $y \cdots 0 < y < 1$ -- it is -- a composite particle is generated by covering the front face of the heart particle which consists of either of the lithium content compounds which is expressed with the particle which consists of either of these lithiums content compounds.

[0018] In addition, in doing in this way and manufacturing positive active material, it is

important for a heart particle that the mean particle diameter r_3 of the particle which covers the surroundings of the mean particle diameter r_1 and the mean particle diameter r_2 of a heart particle as the condition which the particle covered, i.e., a composite particle, and a heart particle is proper.

[0019] That is, it is desirable for the ratios r_1/r_2 of the mean particle diameter r_1 and the mean particle diameter r_2 of a heart particle of the composite particle itself to be $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$, and it is still more desirable in the ratios r_3/r_2 of the mean particle diameter r_3 of a particle and the mean particle diameter r_2 of a heart particle being $r_3/r_2 \leq 1/5$. However, the mean diameter said here is a median size, i.e., the particle diameter to 50% of cumulative size distribution.

[0020] Moreover, the generated composite particle may be made to perform the postheat treatment.

[0021] A positive electrode is constituted by using as positive active material the composite particle manufactured by carrying out the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention in this way. In addition, a negative electrode is constituted in a lithium metal, a lithium alloy, or a lithium in this case considering a dope and the carbon material which can be dedoped as a subject.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of concrete operation of this invention is explained below.

[0023] As shown in drawing 1, by the manufacture approach of the positive active material of this invention Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (However, M expresses at least one sort of elements chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, aluminum, Co, nickel, Cu, Zn, Mo, Bi, and B.) $x \sim 0 < x \leq 1.2$ and $y \sim 0 < y < 1$ it is a composite particle 36 is generated by covering the front face of the heart particle 34 which consists of either of the lithium content compounds which is expressed with the particle 35 which consists of either of these lithiums content compounds.

[0024] As an approach of making the particle 35 which consists of a lithium content compound covering, the impact method in a high-speed flow is mentioned to the front face of the heart particle 34 which consists of a lithium content compound. With the impact method in a high-speed flow, mechanical thermal energy is given to fine particles because fine particles and a particle distribute the mixture mixed by homogeneity and carry out by repeating impact actuation into a high-speed flow. It will be in the condition that the particle adhered to the fine-particles front face at homogeneity, and surface treatment of the fine particles will be carried out by this operation. The scan

microphotography of the composite particle covered with LiCoO_2 particle by drawing 2 in the scan microphotography of the LiCoO_2 heart particle which is not covered with a particle is shown in drawing 3 for reference. In this case, the ratios r_3/r_2 of the mean particle diameter r_2 of a heart particle and the mean particle diameter r_3 of a particle are 0.05. In addition, a heart particle and a particle may be the lithium content compounds of the class same in this way, and may be the lithium content compound of a different class.

[0025] The following effectiveness will be acquired if the composite particle of the lithium content compound which covered the heart particle front face with the particle is used as positive active material.

[0026] Namely, generally as for the pack density of a fine-particles particle, the inclination for particle diameter to become high as it becomes large is seen. The high positive electrode of active material restoration nature is obtained, so that this inclination is applied also when it constitutes a positive electrode from a lithium content compound, and a lithium content compound with large particle diameter is used.

[0027] However, although a large lithium content compound can do electrode restoration nature highly, since the specific surface area is small, the effective reaction area which contributes to electrode reaction is simply [particle diameter] small [a compound]. Therefore, with the positive electrode using such a lithium content compound with only large particle diameter, in a part far from a negative electrode and the field which counters, it will be easy to be in an overvoltage condition, and degradation of an active material will advance.

[0028] On the other hand, the composite particle of the lithium content compound which covered the heart particle front face with the particle has a large specific surface area compared with the usual lithium content compound of the same particle size. For this reason, the reaction area which contributes restoration nature effective in electrode reaction with slight height by enlarging particle size is also fully secured. Therefore, if this end of composite powder is used for a positive electrode, the cell excellent in the heavy-loading property and the cycle property will be realized at the same time high energy is obtained.

[0029] In addition, in order to acquire such an operation effectively, it is important for a heart particle that the mean particle diameter r_3 of the particle which covers the surroundings of the mean particle diameter r_1 and the mean particle diameter r_2 of a heart particle as the condition which the particle covered, i.e., a composite particle, and a heart particle is proper.

[0030] That is, as for the ratios r_1/r_2 of the mean particle diameter r_1 of a composite

particle, and the mean particle diameter r_2 of a heart particle, it is desirable that it is $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$. When r_1/r_2 are smaller than 1.01 (i.e., when the rate that the enveloping layer formed of a particle occupies is too small), a heavy-loading cycle property cannot fully be improved. Conversely, when r_1/r_2 are larger than 2 (i.e., when the rate that the enveloping layer formed of a particle occupies is too large), a heavy-loading cycle property gets rather bad.

[0031] Moreover, as for the ratios r_3/r_2 of the mean particle diameter r_3 of a particle, and the mean particle diameter r_2 of a heart particle, it is desirable that it is $1/5$ or less. Possibility that a clearance will be greatly vacant between a heart particle and a particle, and composite particle structure will break when r_3/r_2 are larger than one fifth, namely, when the particle size of a particle is too large to the particle size of a heart particle is high.

[0032] Among these, that it is $2 \leq 30$ micrometers of $3 \text{ micrometer} \leq r$ deal with the mean particle diameter r_2 of a heart particle, and it is specifically desirable a top.

[0033] In addition, it may be made to heat-treat at still more moderate temperature in the end of the composite powder of the lithium multiple oxide which covered the heart particle front face with the particle. Thereby, properties in the end of composite powder, such as conductivity, are improved, and it becomes what was further excellent as positive active material.

[0034] The lithium content compound produced as mentioned above is used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention as positive active material. Therefore, while high electrode restoration nature is obtained, electrode reaction area is fully secured, and while high energy density is obtained, a good heavy-loading cycle property is acquired.

[0035] On the other hand, as a negative-electrode active material of a cell, a dope and the carbon material which can be dedoped are used in a lithium, or a lithium alloy and a lithium. High crystallinity carbon materials obtained by heat-treating the low crystallinity carbon material calcinated and obtained at the comparatively low temperature of 2000 degrees C or less as this carbon material or the raw material which is easy to crystallize at an about 3000-degree C elevated temperature, such as an artificial graphite and a natural graphite, are used. Specifically, pyrolytic carbon, corks, graphites (pitch coke, needle coke, petroleum coke, etc.), glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object (what calcinated and carbonized furan resin etc. at suitable temperature), a carbon fiber, activated carbon, etc. are mentioned. The carbon material which the spacing of a field (002) is 0.370nm or more, and true specific gravity is less than 1.70g/cc, and has especially the property of not having an

exothermic peak at 700 degrees C or more, by the differential thermal analysis in an air air current is suitable.

[0036] Moreover, as the electrolytic solution, lithium salt is used as a supporting electrolyte and the electrolytic solution made to dissolve this in an organic solvent is used.

[0037] As an organic solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl 1, 3-dioxolane, a sulfolane, a methyl sulfolane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, methylpropyl carbonate, etc. are usable.

[0038] As a supporting electrolyte, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiCl , LiBr , etc. are mentioned.

[0039]

[Example] The example of this invention is explained based on an experimental result.

[0040] The structure of the cell produced in each example of an experiment of the configuration after-mentioned of the produced cell is shown in drawing 4.

[0041] This nonaqueous electrolyte rechargeable battery comes to contain the negative electrode 1 which applies a negative-electrode active material to the negative-electrode charge collector 10, and becomes it, and the positive electrode 2 which comes to apply positive active material to the positive-electrode charge collector 11 with the cell can 5, where an insulator 4 is laid for winding and this winding object up and down through a separator 3, as shown in drawing 4.

[0042] said cell can 5 -- the cell lid 7 -- the obturation gasket 6 -- minding -- by closing, it is attached and connects with a negative electrode 1 or a positive electrode 2 electrically through the negative-electrode lead 12 and the positive-electrode lead 13, respectively, and it is constituted so that it may function as the negative electrode or positive electrode of a cell.

[0043] And by the cell of this example, said positive-electrode lead 13 is welded to the relief valve equipment 8 which has a current cutoff device, and is attached, and electrical installation with the cell lid 7 is planned through this relief valve equipment 8.

[0044] In the cell which has such a configuration, if the pressure inside a cell rises, said relief valve equipment 8 will be pushed up, and will deform. Then, the positive-electrode lead 13 leaves relief valve equipment 8 and the welded part, and is cut, and a current is intercepted.

[0045] an example 1 -- positive active material was generated as follows first.

[0046] cobalt carbonate and a lithium carbonate -- a Li/Co ratio -- it mixed so that it might be set to =1, and it calcinated at the temperature of 900 degrees C among air for 5 hours. As a result of performing X diffraction measurement about this baking object, it was well in agreement with the diffraction pattern of LiCoO₂ in a JCPDS card. By grinding this LiCoO₂, the heart particle with a mean particle diameter of 3.0 micrometers and the particle with a mean particle diameter of 0.1 micrometers were obtained. And LiCoO₂ particle was covered with the impact method in a high-speed flow on the front face of this LiCoO₂ heart particle, and the composite particle of LiCoO₂ was produced on it. The mean particle diameter of the produced composite particle was 5.9 micrometers. In addition, this mean diameter is a median size of volume criteria, and was measured with the laser diffraction grain-size plan (trade name LA[by Horiba, Ltd.]- 50).

[0047] And the positive electrode was produced as it was the following considering the composite particle of this LiCoO₂ as positive active material.

[0048] as 91 % of the weight of composite particles of LiCoO₂, and an electric conduction agent -- 6 % of the weight of graphite, and 3 % of the weight of polyvinylidene fluorides -- mixing -- a positive electrode -- preparing a mixture and distributing a N-methyl-2-pyrrolidone -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared.

[0049] this positive electrode -- a mixture -- after applying and drying a slurry to both sides of the aluminium foil used as the positive-electrode charge collector 11, the band-like positive electrode 2 was produced by carrying out compression molding with a roller press machine.

[0050] Next, the negative-electrode active material was generated.

[0051] The petroleum pitch was used for the start raw material, and after carrying out installation (oxygen bridge formation) of the functional group which contains oxygen for this 10 to 20%, it calcinated at the temperature of 1000 degrees C among inert gas. Consequently, the nongraphitizing carbon ingredient of the property near a vitrified carbon material was obtained.

[0052] As it was the following considering this nongraphitizing carbon ingredient as a negative-electrode active material, the negative electrode 1 was produced.

[0053] as 90 % of the weight of carbon materials, and a binder -- 10 % of the weight of polyvinylidene fluorides -- mixing -- a negative electrode -- a mixture is prepared and it distributes to a N-methyl-2-pyrrolidone -- making -- a negative electrode -- a mixture -- it considered as the slurry.

[0054] and this negative electrode -- a mixture -- the band-like negative electrode 1 was produced by carrying out compression molding of the slurry with a roller press machine,

after applying and drying to both sides of the copper foil used as the negative electrode charge collector 10.

[0055] The swirl type electrode object was produced by carrying out the laminating of the band-like negative electrode 1 produced as mentioned above and the positive electrode 2 through a fine porosity polypropylene film with a thickness of 25 micrometers it is thin to a separator, and winding them many times.

[0056] Next, this swirl type electrode object was contained with the iron cell can 5 which gave nickel plating, and the electric insulating plate 4 has been arranged to vertical both sides of this swirl type electrode object. And in order to perform current collection of a positive electrode 2 and a negative electrode 1, it welded to the relief valve equipment 8 which draws the positive electrode lead 13 made from aluminum from the positive electrode charge collector 11, and has a current interrupting device, and the negative electrode lead 12 made from nickel was drawn from the negative electrode charge collector 10, and it welded to the cell can 5.

[0057] Then, the electrolytic solution made to dissolve LiPF₆ in the mixed solvent of propylene carbonate 50 capacity % and methylethyl carbonate 50 capacity % by the concentration which becomes one mol was poured in into the cell can 5. And it fixed by closing the cell lid 7 and the cell can 5 through the gasket 6 which applied asphalt, and the cylindrical cell with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced.

[0058] It faced generating example 2 positive active material, and the cylindrical cell was produced like the example 1 using LiCoO₂ whose mean particle diameter is 0.7 micrometers considering LiCoO₂ whose mean particle diameter is 15.1 micrometers as a heart particle as a particle except having generated the composite particle whose mean particle diameter is 18.4 micrometers.

[0059] It faced generating example 3 positive active material, and the cylindrical cell was produced like the example 1 using LiCoO₂ whose mean particle diameter is 3.0 micrometers considering LiCoO₂ whose mean particle diameter is 30.3 micrometers as a heart particle as a particle except having generated the composite particle whose mean particle diameter is 34.0 micrometers.

[0060] It faced generating example 4 positive active material, and the cylindrical cell was produced like the example 1 using LiCoO₂ whose mean particle diameter is 0.7 micrometers considering LiCoO₂ whose mean particle diameter is 30.3 micrometers as a heart particle as a particle except having generated the composite particle whose mean particle diameter is 33.4 micrometers.

[0061] The cylindrical cell was produced like the example 1 except having used LiCoO₂ whose example of comparison 1 mean particle diameter is 3.0 micrometers as positive

active material.

[0062] The cylindrical cell was produced like the example 1 except having used LiCoO₂ whose example of comparison 2 mean particle diameter is 15.1 micrometers as positive active material.

[0063] The cylindrical cell was produced like the example 1 except having used LiCoO₂ whose example of comparison 3 mean particle diameter is 30.3 micrometers as positive active material.

[0064] Thus, about the produced cell, it charged on the conditions which become for charging-time 2.5 hours charge electrical-potential-difference 4.20V and 1000mA of charging currents, and 1200mA of discharge currents, it carried out by having repeated the charge-and-discharge cycle in the heavy-loading discharge conditions of discharging on the conditions which become termination electrical-potential-difference 2.75V, and asked for the ratio (capacity maintenance factor) of a first-time discharge capacity (initial discharge capacity) and the discharge capacity of a 200 cycle eye. The measurement result of initial discharge capacity and a capacity maintenance factor is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

	複合粉末の 平均粒径 r1[μ m]	芯粒子の 平均粒径 r2[μ m]	微粒子の 平均粒径 r3[μ m]	r1/r2	r3/r2	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例1	5.9	3.0	0.1	1.967	0.033	1110	84
実施例2	18.4	15.1	0.7	1.219	0.046	1170	90
実施例3	34.0	30.3	3.0	1.122	0.099	1130	84
実施例4	33.4	30.3	0.7	1.102	0.023	1140	86
比較例1	-	3.0	-	-	-	1080	87
比較例2	-	15.1	-	-	-	1085	80
比較例3	-	30.3	-	-	-	1060	75

[0066] In Table 1, it turns out that the capacity maintenance factor under heavy-loading discharge conditions deteriorates, so that the mean particle diameter of positive active material will become large in this case, if the cell of the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison using LiCoO₂ which has not been probably covered with a particle as positive active material is compared as it is.

[0067] On the other hand, if the example 1 using LiCoO₂ covered with the particle as positive active material - an example 4 are compared, sufficient capacity maintenance factor is obtained under the heavy-loading discharge condition also by the cell of the

example 4 whose cell of an example 3 and mean particle diameter of positive active material whose mean particle diameter of positive active material is 34.0 micrometers are 33.4 micrometers.

[0068] It turned out that it is what can give a good heavy-loading cycle property to a cell even if LiCoO_2 covered with the particle has large mean particle diameter, and enables coexistence of electrode restoration nature and a heavy-loading discharge property from this.

[0069] As it was the 5th example, positive active material was generated.

[0070] cobalt oxide, nickel oxide, and a lithium hydroxide -- a Li/nickel/Co ratio -- it mixed so that it might be set to $=1/0.8/0.2$, and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was generated by calcinating at the temperature of 750 degrees C for 5 hours under the oxygen existence ambient atmosphere.

[0071] By grinding this $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, the heart particle with a mean particle diameter of 15.1 micrometers was obtained. And mean particle diameter covered with the impact method in a high-speed flow the particle of LiCoO_2 which is 0.7 micrometers on the front face of this heart particle of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, and produced the composite particle of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ and LiCoO_2 on it. In addition, the mean particle diameter of this composite particle was 18.6 micrometers.

[0072] Thus, the cylindrical cell was produced like the example 1 except using the generated composite particle as positive active material.

[0073] As it was the 6th example, positive active material was generated.

[0074] One mol of manganese dioxides and 0.25 mols of lithium carbonates were mixed, and LiMn_2O_4 was generated by calcinating at the temperature of 850 degrees C for 5 hours among air.

[0075] By grinding this LiMn_2O_4 , the heart particle with a mean particle diameter of 15.1 micrometers was obtained. And mean particle diameter covered with the impact method in a high-speed flow the particle of LiCoO_2 which is 0.7 micrometers on the front face of the heart particle of this LiMn_2O_4 , and produced the composite particle of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 on it. In addition, the mean particle diameter of a composite particle was 18.5 micrometers.

[0076] Thus, the cylindrical cell was produced like the example 1 except using the generated composite particle as positive active material.

[0077] The cylindrical cell was produced like the example 1 except having used $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ whose example of comparison 4 mean particle diameter is 15.1 micrometers as positive active material.

[0078] The cylindrical cell was produced like the example 1 except having used LiMn_2O_4

2O4 whose example of comparison 5 mean particle diameter is 15.1 micrometers as positive active material.

[0079] About the cell produced as mentioned above, like ****, the initial discharge capacity in heavy-loading discharge conditions and 200 cycle eye discharge capacity were measured, and it asked for the capacity maintenance factor. The result is shown in Table 2.

[0080]

[Table 2]

	複合粉末の 平均粒径 r1[μ m]	芯粒子の 平均粒径 r2[μ m]	微粒子の 平均粒径 r3[μ m]	r1/r2	r3/r2	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例5	18.6	15.1	0.7	1.232	0.046	1175	90
実施例6	18.5	15.1	0.7	1.225	0.046	930	86
比較例4	-	15.1	-	-	-	1100	82
比較例5	-	15.1	-	-	-	870	80

[0081] As shown in Table 2, as it is, [the example 4 of a comparison and the example 5 of a comparison using LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ or LiMn₂O₄ which is not making the particle cover as positive active material / respectively], initial capacity with big all is obtained and the cell of an example 5 and an example 6 using LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ or LiMn₂O₄ covered with the particle as positive active material has become a value with a high capacity maintenance factor.

[0082] This showed that it was effective to cover with a particle not only about LiCoO₂ but about LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ and LiMn₂O₄, when raising the engine performance as a positive electrode.

[0083] It faced generating the examination positive active material of the mean particle diameter r1 of a composite particle, the mean particle diameter r2 of a heart particle, and the mean particle diameter r3 of a particle, and the cylindrical cell was produced like the example 1 except having generated the composite particle of the mean particle diameter shown in this table using LiCoO₂ of the mean particle diameter shown in Table 3 as a heart particle and a particle.

[0084] And about the produced cell, the initial discharge capacity in heavy-loading discharge conditions and 200 cycle eye discharge capacity were measured like ****, and it asked for the capacity maintenance factor. The result is shown in Table 3.

[0085]

[Table 3]

	複合粉末の 平均粒径 $r1[\mu m]$	芯粒子の 平均粒径 $r2[\mu m]$	微粒子の 平均粒径 $r3[\mu m]$	$r1/r2$	$r3/r2$	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実験例1	25.3	15.1	0.7	1.675	0.046	1150	86
実験例2	21.5	15.1	0.7	1.424	0.046	1160	88
実験例3	15.3	15.1	0.1	1.013	0.007	1120	87
実験例4	20.1	15.1	3.0	1.331	0.199	1140	85
実験例5	21.2	15.1	4.3	1.404	0.285	1120	82
実験例6	15.2	15.1	0.1	1.006	0.007	1095	80
実験例7	8.3	3.0	0.1	2.767	0.033	1080	78

[0086] As shown in Table 3, the cell of the example 7 of an experiment by which the cell and this value of the example 6 of an experiment whose ratios $r1/r2$ of the mean particle diameter $r1$ of a composite particle and the mean particle diameter $r2$ of a heart particle are less than 1.01 exceed 2 is a value with a low capacity maintenance factor [else]. From this, $r1/r2$ are understood that it is desirable that it is within the limits of $1.01 \leq r1/r2 \leq 2$.

[0087] Moreover, even if $r1/r2$ are this within the limits, the ratios $r3/r2$ of the mean particle diameter $r3$ of a particle and the mean particle diameter $r2$ of a heart particle cannot say that the cell of the example 5 of an experiment exceeding one fifth is also sufficient capacity maintenance factor.

[0088] Therefore, it turns out that it is desirable to set up the mean particle diameter of a heart particle and a particle and the conditions of the impact method in a high-speed flow so that it may face generating a composite particle, and $r1/r2$ may become within the limits of $1.01 \leq r1/r2 \leq 2$ and $r3/r2$ may become 1/5 or less.

[0089] In addition, in this example, although $LiCoO_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, and $LiMn_2O_4$ were used as a lithium content compound In addition, $LixCoO_2$, $LixNiO_2$, $LixMn_2O_4$, $LixCo_{1-y}MyO_2$, $LixNi_{1-y}MyO_2$, $LixMn_{1-y}MyO_2$ A kind is expressed at least. however, M was chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, aluminum, Co, nickel, Cu, Zn, Mo, Bi, and B $\cdots x \cdots 0 < x \leq 1.2$ and $y \cdots 0 < y < 1 \cdots$ it is \cdots even when the lithium content compound expressed is used, it is checked by experiment that the same effectiveness is acquired.

[0090] Moreover, although positive active material was applied to the cylindrical cell, even when it applies to the cell of a square shape, flat mold, and coin mold and a carbon button mold, of course [in this example], the same effectiveness is demonstrated.

[0091]

[Effect of the Invention] The particle which becomes the front face of the heart particle which consists of a predetermined lithium content compound from a lithium content

compound is covered with the manufacture approach of the positive active material of this invention so that clearly also from the above explanation. Thus, if the manufactured positive active material is applied to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the rechargeable battery which a big reaction area with slight height could be secured, and whose energy was high, and was excellent in the heavy-loading cycle property in the electrode restoration nature in a positive electrode can be gained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the condition that the end of composite powder covered on the heart particle front face.

[Drawing 2] It is the scan microphotography in which the particulate structure of a LiCoO_2 heart particle is shown.

[Drawing 3] It is the scan microphotography in which the particulate structure in the end of LiCoO_2 composite powder is shown.

[Drawing 4] It is drawing of longitudinal section showing the example of 1 configuration of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which applied this invention.

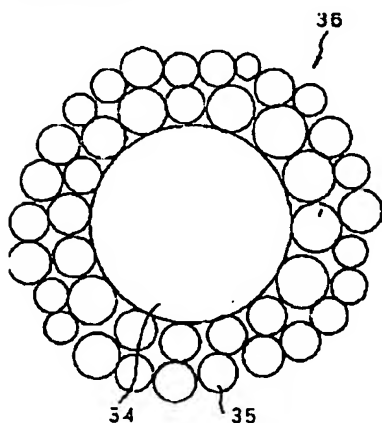
[Description of Notations]

34 Heart Particle

35 Particle

36 The End of Composite Powder

[Drawing 1]

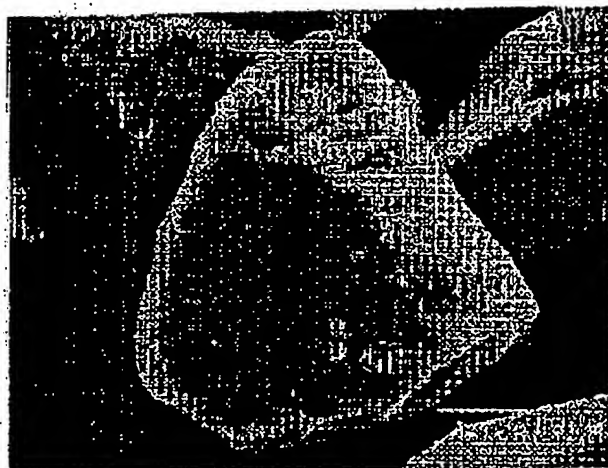


34 : 心粒子
35 : 粒子
36 : 複合粉末の端面

複合粉末の断面図

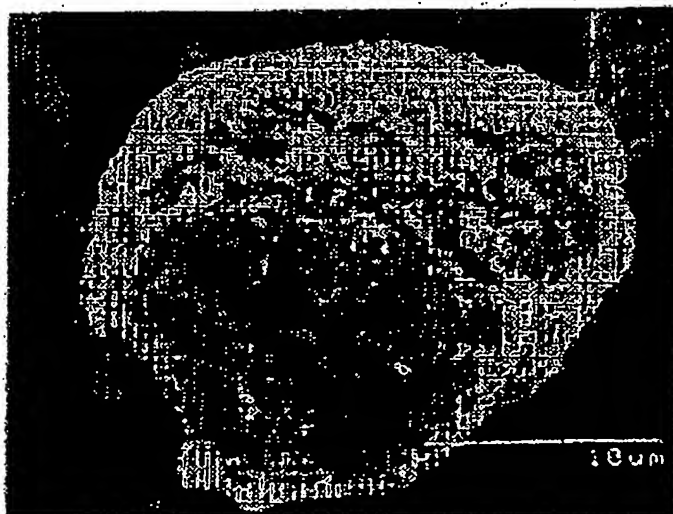
[Drawing 2]

圖面代用写真



[Drawing 3]

図面代用写真



[Drawing 4]

h 09-35715

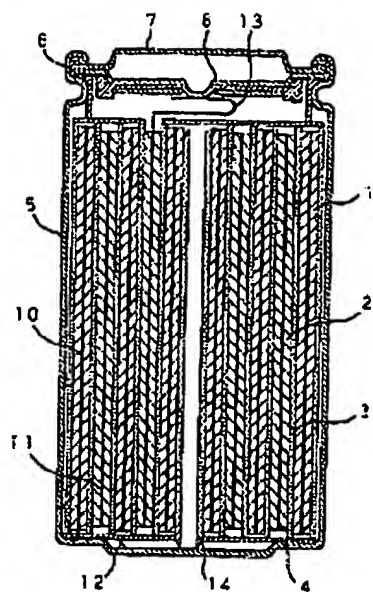


FIG. 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-35715

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int. Cl.

H01M 4/58

10/40

識別記号

F I

H01M 4/58

10/40

2

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-207360

(22) 出願日 平成7年(1995)7月24日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 尚之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 藍澤 貴夫

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い電極充填性が得られるとともに広い反応面積が確保される正極活物質を製造する。また、そのような製造方法で得られた正極活物質を用いることにより、電極充填性が高く、高エネルギー密度が得られるとともに、重負荷サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を獲得する。

【解決手段】 所定のリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子34の表面を、リチウム含有化合物の微粒子35で被覆することによって複合粒子36を生成する。そして、この複合粒子を電池の正極活物質として使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}, \text{CoO}_2, \text{Li}, \text{NiO}_2, \text{Li}, \text{Mn}_2\text{O}_4, \text{Li}, \text{CoO}_2, \text{M}, \text{O}_2, \text{Li}, \text{NiO}_2, \text{M}, \text{O}_2, \text{Li}, \text{MnO}_2, \text{M}, \text{O}_2$ (但し、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 x は $0 < x \leq 1$ 、 y は $0 < y < 1$ である) で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって複合粒子を生成することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 複合粒子の平均粒径 r_1 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 が、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】 微粒子の平均粒径 r_1 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 が、 $1/5$ 以下であることを特徴とする請求項2記載の正極活物質の製造方法。

【請求項4】 複合粒子に熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極活物質とする負極、リチウム含有化合物を正極活物質とする正極及び非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、

正極活物質は、 $\text{Li}, \text{CoO}_2, \text{Li}, \text{NiO}_2, \text{Li}, \text{Mn}_2\text{O}_4, \text{Li}, \text{CoO}_2, \text{M}, \text{O}_2, \text{Li}, \text{NiO}_2, \text{M}, \text{O}_2, \text{Li}, \text{MnO}_2, \text{M}, \text{O}_2$ (但し、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 x は $0 < x \leq 1$ 、 y は $0 < y < 1$ である) で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって生成された複合粒子であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質の製造方法及びそれを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される電池に対しても高エネルギーであることが求められるようになってきている。

【0003】 従来より、電子機器に使用されている二次電池としてはニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水溶液系の二次電池が挙げられる。しかし、これら水溶液系の二次電池は、放電電位が低く、近年要求されるエネルギー密度の向上には十分に答えられないのが実情である。

【0004】 一方、最近、高エネルギー密度が得られる電池システムとして、金属リチウムやリチウム合金を負極活物質として使用するリチウム二次電池が注目され、盛んに研究が行われている。

【0005】 しかしながら、この二次電池においては、金属リチウムを負極活物質として用いた場合には、負極上でリチウムが溶解、析出する際に当該負極から金属リチウムがデンドライト状に結晶成長し、ついには正極に到達して内部ショートに至るといった可能性が高い。またリチウム合金を負極活物質として用いた場合には、やはり負極上でリチウムが溶解、析出することによって負極が微細化し、負極性能の劣化が招来される。いずれにしてもリチウム二次電池は、サイクル寿命、安全性、急速充電性能等において問題点が認識され、このことが実用化に対する大きな障害となっており、一部コイン型として実用化されているに過ぎない。

【0006】 そこで、このような問題点を解消するために、炭素質材料のようなリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な物質を負極活物質とする非水電解液二次電池(リチウムイオン二次電池)の研究開発が盛んに行われている。この非水電解液二次電池では、電池系内でリチウムが金属状態で存在しないため、負極から金属リチウムがデンドライト状に結晶成長するといったこともなく、良好なサイクル特性、安全性が得られることになる。

【0007】 また、このような非水電解液二次電池では、特に正極活物質として酸化還元電位の高いリチウム含有化合物を用いることにより、電池電圧が高くなり、エネルギー密度が高められる。さらに、自己放電がニッケル・カドミウム電池と比較して小さく、二次電池として非常に優れた性能を発揮する。このように炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池は、優れた特性を有することから例えば8m/mVTR、CDプレーヤー、ラップトップ・コンピューター、セルラー・テレフォン等のポータブル用電子機器の電源として商品化が開始されている。

【0008】 ところで、二次電池が用いられるポータブル用電子機器においては、機能の多様化等に伴って消費電力が増大する傾向にある。このため、電源となる電池に対しても、エネルギー密度の向上とともに重負荷サイクル特性についてもさらなる改善が求められるようになっている。

【0009】 ここで、電池の重負荷サイクル特性は電極での反応面積に大きく依存する。すなわち、電池では、電極の反応面積が大きい場合に良好な重負荷サイクル特性が得られる。

【0010】 このような点から、リチウムイオン二次電池の電池形態として主に採用されている円筒型電池とコイン型電池を見ると、まず円筒型電池では、集電体となる帯状金属箔表面に電極合剤層が形成された薄膜状の正

極と負極を、セパレータを介して複数層積層し、これを巻回して形成される巻回型電極体が用いられ、いわゆるジェリーロールタイプとされている。なお、電極合剤層とは、負極の場合では、炭素質材料の粉末と結着剤を有機溶媒に分散させた負極合剤スラリーを、集電体表面に塗布、乾燥させることで形成される層である。正極の場合では、リチウム含有化合物の粉末と結着剤及び導電剤を有機溶媒に分散させた正極合剤スラリーを、やはり集電体表面に塗布乾燥させることで形成される層である。

【0011】このような薄膜状電極が複数積層された巻回電極体は、比較的反応面積が大きく得られ、急速充電が可能であるとともに長サイクル寿命が得られる。

【0012】一方、コイン型電池では、電極合剤を電池缶形状に合わせて圧縮成型することで得られるペレット状の正極と負極が、セパレータを間に挟んで積層された状態で電池缶内に収納される。

【0013】このようなペレット状の電極が積層された電池の場合、電極反応はセパレータに対向した正極、負極の表面から進行し易いものと考えられ、この表面から遠い部分で電極反応が遅くなる。このため、電極厚さが厚くなると、セパレータに対向した表面から遠い部分では、見かけ上の過電圧状態になり易く、活物質の劣化が進行する。このため、十分なサイクル特性や負荷特性等が得られない。

【0014】コイン型電池の反応面積を増大させるために、電極を厚さ方向に分断し、間に集電体を介在させた電極構成も考えられている。しかしながら、この場合には、電池缶容積の一部を集電体が占めることになることから、その分電極合剤の充填率が低くなり、電池容量が小さくなるといった不都合がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このようにこれまでの非水電解液二次電池では、電極形態によってその度合いは異なるが、電極の反応面積を確保しようとする電極充填性が小さくなるといった問題があり、エネルギー密度を維持しながら重負荷特性を改善するのが非常に困難である。

【0016】そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電極を構成したときに、高い電極充填性が得られるとともに広い反応面積が確保される正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。また、そのような製造方法で得られた正極活物質を用いることにより、電極充填性が高く、高エネルギー密度が得られるとともに、重負荷サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明の正極活物質の製造方法は、 Li_xCoO_y 、 Li_xNiO_y 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ （但し、Mは、

Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Al 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mo 、 Bi 、 B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 x は $0 < x \leq 1$ 、 y は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって複合粒子を生成する。

【0018】なお、このようにして正極活物質を製造するに当たっては、芯粒子に微粒子が被覆した状態、すなわち複合粒子としての平均粒径 r_1 とその芯粒子の平均粒径 r_2 及び芯粒子の回りを被覆する微粒子の平均粒径 r_3 が適正であることが重要である。

【0019】すなわち、複合粒子自体の平均粒径 r_1 とその芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 が、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることが望ましく、微粒子の平均粒径 r_3 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_3/r_2 が、 $r_3/r_2 \leq 1/5$ であるとさらに好ましい。但し、ここで言う平均粒径とはメジアン径、すなわち積算分布の50%に対する粒子径である。

【0020】また、生成された複合粒子は、その後熟処理を施すようにしても良い。

【0021】本発明の非水電解液二次電池は、このようにして製造される複合粒子を正極活物質として正極が構成される。なお、この場合、負極は、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料を主体として構成される。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について以下に説明する。

【0023】本発明の正極活物質の製造方法では、図1に示すように、 Li_xCoO_y 、 Li_xNiO_y 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ （但し、Mは、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Al 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mo 、 Bi 、 B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 x は $0 < x \leq 1$ 、 y は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子34の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子35で被覆することによって複合粒子36を生成する。

【0024】リチウム含有化合物よりなる芯粒子34の表面に、リチウム含有化合物よりなる微粒子35を被覆させる方法としては、高速気流中衝撃法が挙げられる。高速気流中衝撃法とは、高速気流中に、粉体と微粒子とが均一に混合されたミクスチャーを分散し、衝撃操作を繰り返し行うことで、粉体に機械的熱的エネルギーを与えるようにしたものである。この作用によって粉体表面に微粒子が均一に付着した状態となり粉体が表面改質される。参考のため、微粒子によって被覆されていない LiCoO_2 芯粒子の走査顕微鏡写真を図2に、 LiCoO_2 微粒子によって被覆された複合粒子の走査顕微鏡写

真を図3に示す。この場合、芯粒子の平均粒径 r_1 と微粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 は0.05である。なお、芯粒子と微粒子とは、このように同じ種類のリチウム含有化合物であってもよく、異なる種類のリチウム含有化合物であってもよい。

【0025】芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム含有化合物の複合粒子を正極活物質として用いると以下のような効果が得られる。

【0026】すなわち、一般に粉体粒子の充填密度は、粒子径が大きくなるにつれて高くなる傾向が見られる。この傾向はリチウム含有化合物で正極を構成する場合にも当てはまり、粒子径の大きいリチウム含有化合物を用いる程、活物質充填性の高い正極が得られる。

【0027】しかし、粒子径の単純に大きいリチウム含有化合物は、電極充填性は高くできるものの、その比表面積が小さいために、電極反応に寄与する有効反応面積が小さい。したがって、このような単に粒子径の大きいリチウム含有化合物を用いる正極では、負極と対向する面から遠い部分では過電圧状態になり易く、活物質の劣化が進行する。

【0028】これに対して、芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム含有化合物の複合粒子は、同じ粒径の通常のリチウム含有化合物に比べて比表面積が大きい。このため、粒径を大きくすることで充填性を高めながら、電極反応に有効に寄与する反応面積も十分に確保される。したがって、この複合粉末を正極に用いると、高いエネルギーが得られると同時に重負荷特性、サイクル特性に優れた電池が実現することになる。

【0029】なお、このような作用を効果的に得るには、芯粒子に微粒子が被覆した状態、すなわち複合粒子としての平均粒径 r_1 とその芯粒子の平均粒径 r_2 及び芯粒子の回りを被覆する微粒子の平均粒径 r_3 が適正であることが重要である。

【0030】すなわち、複合粒子の平均粒径 r_1 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 は、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることが好ましい。 r_1/r_2 が1.01より小さい場合、すなわち微粒子によって形成される被覆層の占める割合が小さ過ぎる場合には、重負荷サイクル特性を十分に改善することができない。逆に r_1/r_2 が2よりも大きい場合、すなわち微粒子によって形成される被覆層の占める割合が大き過ぎる場合には、重負荷サイクル特性が却って悪くなる。

【0031】また、微粒子の平均粒径 r_3 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_3/r_2 は1/5以下であることが好ましい。 r_3/r_2 が1/5より大きい場合、すなわち芯粒子の粒径に対して微粒子の粒径が大き過ぎる場合には、芯粒子と微粒子の間に隙間が大きく空き、複合粒子構造が壊れる可能性が高い。

【0032】このうち芯粒子の平均粒径 r_2 は、具体的には $3 \mu\text{m} \leq r_2 \leq 30 \mu\text{m}$ であるのが取扱い上望まし

い。

【0033】なお、芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム複合酸化物の複合粉末には、さらに適度な温度で熱処理を施すようにしても良い。これにより、複合粉末の導電性等の特性が改善され、正極活物質としてさらに優れたものになる。

【0034】本発明の非水電解液二次電池は、以上のようにして作製されるリチウム含有化合物を正極活物質として使用する。したがって、高い電極充填性が得られるとともに電極反応面積が十分に確保され、高いエネルギー密度が得られるとともに良好な重負荷サイクル特性が得られる。

【0035】一方、電池の負極活物質としては、リチウムやリチウム合金、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が用いられる。この炭素材料としては、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料、あるいは結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で熱処理することで得られる人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性炭素材料が用いられる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。特に、(002)面の面間隔が0.370nm以上、真比重が1.70g/cc未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しないといった特性を有する炭素材料が好適である。

【0036】また、電解液としては、リチウム塩を支持電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。

【0037】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等が使用可能である。

【0038】支持電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられる。

【0039】

【実施例】本発明の実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0040】作製した電池の構成

後述の各実施例において作製した電池の構造を図4に示

す。

【0041】この非水電解液二次電池は、図4に示すように、負極集電体10に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体11に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体を上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0042】前記電池缶5には電池蓋7が封ロガスケット6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1あるいは正極2と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【0043】そして、本実施例の電池では、前記正極リード13は電流遮断機構を有する安全弁装置8に溶接されて取付けられ、この安全弁装置8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られている。

【0044】このような構成を有する電池において、電池内部の圧力が上昇すると、前記安全弁装置8が押し上げられて変形する。すると、正極リード13が安全弁装置8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0045】実施例1

まず、次のようにして正極活物質を生成した。

【0046】炭酸コバルトと炭酸リチウムを、 Li/Co の比=1となるように混合し、空气中、温度900℃で5時間焼成した。この焼成物についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードにおける LiCoO_2 の回折パターンと良く一致していた。この LiCoO_2 を粉砕することで、平均粒径3.0 μm の芯粒子と平均粒径0.1 μm の微粒子を得た。そして、この LiCoO_2 ：芯粒子の表面に、 LiCoO_2 微粒子を高速気流中衝撃法によって被覆し、 LiCoO_2 の複合粒子を作製した。作製された複合粒子の平均粒径は5.9 μm であった。なお、この平均粒径は、体積基準のメジアン径であり、レーザー回折粒度計（堀場製作所社製商品名LA-50）で測定した。

【0047】そして、この LiCoO_2 の複合粒子を正極活物質として以下のようにして正極を作製した。

【0048】 LiCoO_2 の複合粒子91重量%、導電剤としてグラファイト6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることで正極合剤スラリーを調製した。

【0049】この正極合剤スラリーを正極集電体11となるアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成型することで帯状正極2を作製した。

【0050】次に、負極活物質を生成した。

【0051】出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10~20%導入（酸素架橋）した後、

不活性ガス中、温度1000℃で焼成した。その結果、ガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化性炭素材料が得られた。

【0052】この難黒鉛化性炭素材料を負極活物質として以下のようにして負極1を作製した。

【0053】炭素材料90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。

【0054】そして、この負極合剤スラリーを、負極集電体10となる銅箔の両面に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成型することで帯状負極1を作製した。

【0055】以上のようにして作製した帯状負極1と正極2とを、セパレータとなる厚さ25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムを介して積層し、多数回巻回することで渦巻式電極体を作製した。

【0056】次に、この渦巻式電極体をニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶5に収納し、この渦巻式電極体の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極2、負極1の集電を行うために、正極集電体11からアルミニウム製の正極リード13を導出して電流遮断装置を有する安全弁装置8に溶接し、負極集電体10からニッケル製の負極リード12を導出して電池缶5に溶接した。

【0057】その後、電池缶5の中にプロピレンカーボネート50容量%とメチルエチルカーボネート50容量%の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モルなる濃度で溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布したガスケット6を介して電池蓋7と電池缶5をかしめることで固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

【0058】実施例2

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が15.1 μm の LiCoO_2 を、微粒子として平均粒径が0.7 μm の LiCoO_2 を用い、平均粒径が18.4 μm の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0059】実施例3

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が30.3 μm の LiCoO_2 を、微粒子として平均粒径が3.0 μm の LiCoO_2 を用い、平均粒径が34.0 μm の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0060】実施例4

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が30.3 μm の LiCoO_2 を、微粒子として平均粒径が0.7 μm の LiCoO_2 を用い、平均粒径が33.4 μm の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0061】比較例1

平均粒径が3.0 μm の LiCoO_2 を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0062】比較例2

平均粒径が15.1 μm の LiCoO_2 を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0063】比較例3

平均粒径が30.3 μm の LiCoO_2 を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0064】このようにして作製した電池について、充電電圧4.20V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間なる条件で充電を行い、放電電流1200mA、終止電圧2.75Vなる条件で放電を行うといった重負荷放電条件での充放電サイクルを繰り返し行い、初回の放電容量（初期放電容量）と200サイクル目の放電容量の比（容量維持率）を求めた。初期放電容量及び容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

	複合粉末の 平均粒径 $r1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r3[\mu\text{m}]$	$r1/r2$	$r3/r2$	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例1	5.9	3.0	0.1	1.967	0.033	1110	84
実施例2	18.4	15.1	0.7	1.219	0.046	1170	90
実施例3	34.0	30.3	3.0	1.122	0.099	1130	84
実施例4	39.4	30.3	0.7	1.102	0.023	1140	86
比較例1	-	3.0	-	-	-	1080	87
比較例2	-	15.1	-	-	-	1085	80
比較例3	-	30.3	-	-	-	1080	75

【0066】表1において、まず微粒子で被覆していない LiCoO_2 をそのまま正極活物質として用いた比較例1～比較例3の電池を比べると、この場合、正極活物質の平均粒径が大きくなる程、重負荷放電条件下での容量維持率が劣化してくることがわかる。

【0067】これに対して、微粒子で被覆した LiCoO_2 を正極活物質として用いた実施例1～実施例4を比べると、正極活物質の平均粒径が34.0 μm である実施例3の電池や正極活物質の平均粒径が33.4 μm である実施例4の電池でも重負荷放電条件下において十分な容量維持率が得られている。

【0068】このことから、微粒子で被覆された LiCoO_2 は、平均粒径が大きいものであっても電池に良好な重負荷サイクル特性を付与でき、電極充填性と重負荷放電特性の両立を可能にするものであることがわかった。

【0069】実施例5

次のようにして正極活物質を生成した。

【0070】酸化コバルト、酸化ニッケル及び水酸化リチウムを $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Co}$ 比=1/0.8/0.2となるように混合し、酸素存在雰囲気下、温度750℃で5時間焼成することで、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を生成した。

【0071】この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を粉碎することで、平均粒径15.1 μm の芯粒子を得た。そして、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の芯粒子の表面に、平均粒径が0.7 μm の LiCoO_2 の微粒子を高速気流中衝撃法によって被覆し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ と LiCoO_2

の複合粒子を作製した。なお、この複合粒子の平均粒径は18.6 μm であった。

【0072】このようにして生成された複合粒子を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0073】実施例6

次のようにして正極活物質を生成した。

【0074】二酸化マンガン1モルと炭酸リチウム0.25モルを混合し、空气中、温度850℃で5時間焼成することで、 LiMn_2O_4 を生成した。

【0075】この LiMn_2O_4 を粉碎することで、平均粒径15.1 μm の芯粒子を得た。そして、この LiMn_2O_4 の芯粒子の表面に、平均粒径が0.7 μm の LiCoO_2 の微粒子を、高速気流中衝撃法によって被覆し、 LiMn_2O_4 と LiCoO_2 の複合粒子を作製した。なお、複合粒子の平均粒径は18.5 μm であった。

【0076】このようにして生成された複合粒子を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0077】比較例4

平均粒径が15.1 μm の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0078】比較例5

平均粒径が15.1 μm の LiMn_2O_4 を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0079】以上のようにして作製された電池について、上述と同様にして、重負荷放電条件での初期放電容量、200サイクル目放電容量を測定し、容量維持率を

求めた。その結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

	複合粉末の 平均粒径 $r_1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r_2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r_3[\mu\text{m}]$	r_1/r_2	r_3/r_2	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例5	18.6	15.1	0.7	1.232	0.046	1175	90
実施例6	18.5	15.1	0.7	1.225	0.046	930	86
比較例4	-	15.1	-	-	-	1100	82
比較例5	-	15.1	-	-	-	870	80

【0081】表2からわかるように、微粒子で被覆された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ あるいは LiMn_2O_4 を正極活物質として用いた実施例5、実施例6の電池は、微粒子を被覆させていない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ あるいは LiMn_2O_4 をそのまま正極活物質として用いた比較例4、比較例5とそれぞれ比較して、いずれも大きな初期容量が得られ、容量維持率が高い値になっている。

【0082】このことから、 LiCoO_2 に限らず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 についても、微粒子で被覆することは、正極としての性能を高める上で有効であることがわかった。

【0083】複合粒子の平均粒径 r_1 、芯粒子の平均粒

径 r_2 及び微粒子の平均粒径 r_3 の検討

正極活物質を生成するに際して、芯粒子、微粒子として表3に示す平均粒径の LiCoO_2 を用いて、同表に示す平均粒径の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0084】そして、作製された電池について、上述と同様にして重負荷放電条件での初期放電容量、200サイクル目放電容量を測定し、容量維持率を求めた。その結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

	複合粉末の 平均粒径 $r_1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r_2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r_3[\mu\text{m}]$	r_1/r_2	r_3/r_2	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実験例1	25.3	15.1	0.7	1.675	0.046	1150	86
実験例2	21.5	15.1	0.7	1.424	0.046	1160	88
実験例3	15.3	15.1	0.1	1.013	0.007	1120	87
実験例4	20.1	15.1	3.0	1.331	0.199	1140	85
実験例5	21.2	15.1	4.3	1.404	0.285	1120	82
実験例6	15.2	15.1	0.1	1.006	0.007	1095	80
実験例7	8.3	3.0	0.1	2.767	0.033	1080	78

【0086】表3に示すように、複合粒子の平均粒径 r_1 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_1/r_2 が1.01未満である実験例6の電池やこの値が2を超える実験例7の電池は、他に比べて容量維持率が低い値になっている。このことから、 r_1/r_2 は $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ の範囲内にあるのが望ましいことがわかる。

【0087】また、 r_1/r_2 がこの範囲内であっても、微粒子の平均粒径 r_3 と芯粒子の平均粒径 r_2 の比 r_3/r_2 が $1/5$ を超える実験例5の電池も、十分な容量維持率であるとは言えない。

【0088】したがって、複合粒子を生成するに際しては、 r_1/r_2 が $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ の範囲内になり、また r_3/r_2 が $1/5$ 以下となるように、芯粒子及び微粒子の平均粒径や高速気流中衝撃法の条件を設定することが好ましいことがわかる。

【0089】なお、本実施例においては、 LiCo

O_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 をリチウム含有化合物として用いたが、この他、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$ （但し、MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Al、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Bi、Bから選ばれた少なくとも一種を表し、 x は $0 < x \leq 1$ 、 y は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物を用いた場合でも同様の効果が得られることは実験により確認されている。

【0090】また、本実施例では、正極活物質を円筒型電池に適用したが、角型、扁平型、コイン型、ボタン型の電池に適用した場合でも同様の効果が発揮されるのは勿論である。

【0091】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の正極活物質の製造方法では、所定のリチウム含有化

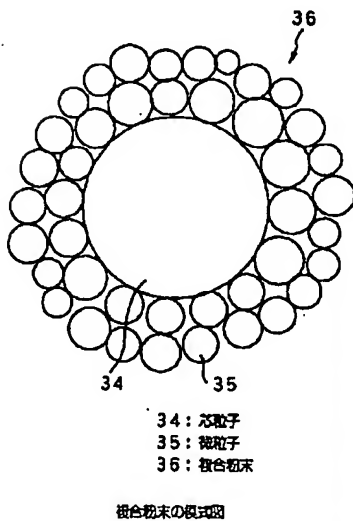
合物からなる芯粒子の表面に、リチウム含有化合物からなる微粒子を被覆する。このようにして製造された正極活物質を非水電解液二次電池に適用すると、正極での電極充填性を高めながら大きな反応面積を確保することができ、エネルギーが高く、重負荷サイクル特性に優れた二次電池が獲得できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 芯粒子表面に複合粉末が被覆した状態を示す模式図である。

【図 2】 LiCoO_2 芯粒子の粒子構造を示す走査顕微 10

【図 1】



【図 2】



鏡写真である。

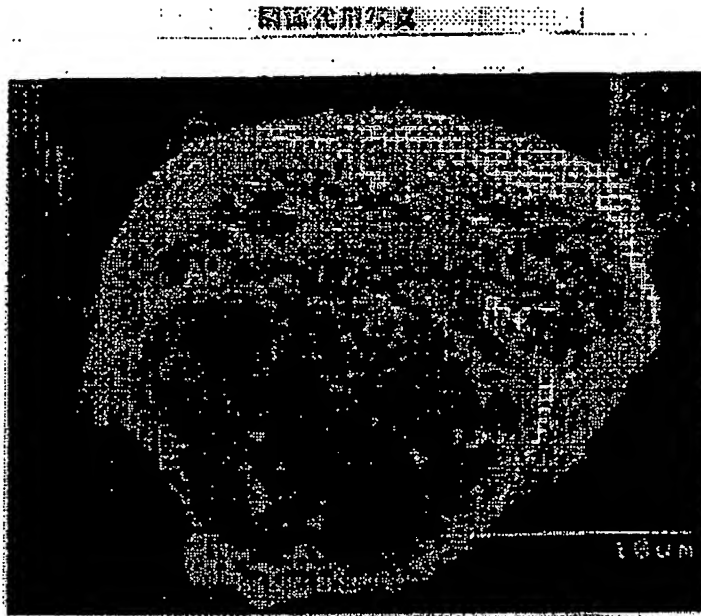
【図 3】 LiCoO_2 複合粉末の粒子構造を示す走査顕微鏡写真である。

【図 4】 本発明を適用した非水電解液二次電池の 1 構成例を示す縦断面図である。

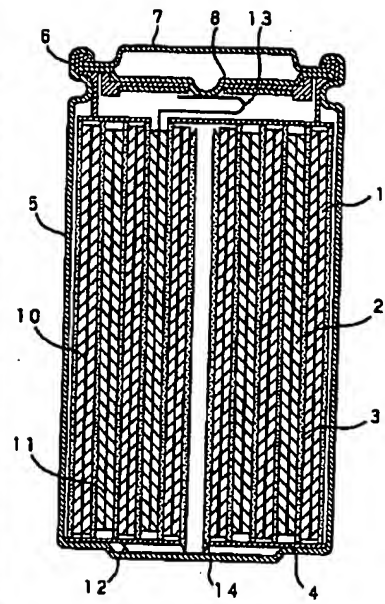
【符号の説明】

- 34 芯粒子
- 35 微粒子
- 36 複合粉末

【図 3】



【図 4】



電池の断面図

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-035715

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 07-207360

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.07.1995

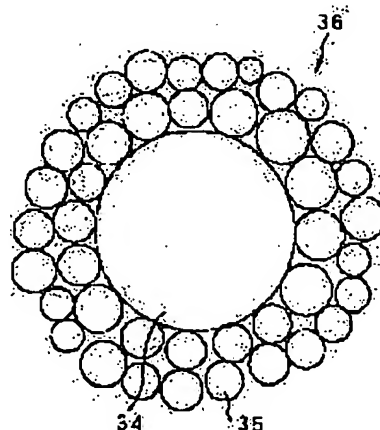
(72)Inventor : KATO NAOYUKI
YAMAMOTO YOSHIKATSU
NIRASAWA TAKAO

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery in which an electrode filling property is high and a high energy density is obtained and which excels in a heavy load cycle characteristic by manufacturing a positive electrode active material in which a high electrode filling property is obtained and at the same time a wide reaction area is ensured and using the obtained positive electrode active material.

SOLUTION: A surface of a core particle 34 comprising either one of predetermined lithium-containing compounds is covered with very fine particles 35 of a lithium-containing compound, thereby producing a composite particle 36. The composite particle is used as a positive electrode active material of a battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3543437

[Date of registration]

16.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.